

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE  
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE  
SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.144.265

Classification internationale

C 07 c



**Procédé de fabrication d'alcyngols et d'alcyne-diols.**

Société dite : GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 21 décembre 1955, à 15<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>, à Paris.**

**Délivré le 23 avril 1957. — Publié le 11 octobre 1957.**

*(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 décembre 1954,  
au nom de M. Otto Friedrich HECHT.)*

La présente invention concerne un procédé perfectionné de fabrication d'alcyngols et d'alcyne-diols par réaction d'une aldéhyde ou d'une cétone avec un composé acétylénique, et, plus particulièrement, un catalyseur perfectionné destiné à cette fabrication et un procédé de préparation de ce catalyseur.

Le brevet des États-Unis n° 2.232.867 demandé le 27 août 1937 décrit un procédé de fabrication d'alcyngols consistant à faire réagir une aldéhyde ou une cétone, en phase liquide, avec des hydrocarbures acétyléniques correspondant à la formule générale  $R - C \equiv CH$ , dans laquelle R est de l'hydrogène ou un radical hydrocarbure, en présence d'acétylure d'un métal du groupe Ib du système périodique ou d'un acétylure de mercure. Dans les applications à grande échelle de ce procédé, on constate que l'acétylure de cuivre constitue le meilleur catalyseur. Toutefois l'acétylure de cuivre perd son activité en cours d'usage et il se produit des réactions secondaires qui diminuent le rendement en alcyngols.

Le brevet des États-Unis n° 2.300.969 demandé le 20 août 1940 décrit un perfectionnement au procédé susmentionné permettant de prolonger l'activité du catalyseur au cuivre par incorporation dans ledit catalyseur de certaines substances susceptibles de prévenir la formation de cuprène. Il a été constaté que cet effet intéressant dure plus longtemps quand le catalyseur ne contient pas de cuivre élémentaire formé par décomposition lente de l'acétylure de cuivre. La présence de bismuth, de sélénium ou de cérium ralentit la formation du cuivre métallique à partir de l'acétylure.

La demanderesse a maintenant découvert que la synthèse des alcyngols décrite dans le brevet des États-Unis n° 2.232.867 ainsi que les perfectionnements décrits dans le brevet des États-Unis n° 2.300.969 peuvent être fortement améliorés en

utilisant un catalyseur perfectionné au cuivre du type décrit ci-après.

Le nouveau catalyseur au cuivre utilisé dans la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention et qui constitue une de ses caractéristiques principales se prépare facilement en chauffant de l'oxyde de cuivre et de préférence une substance susceptible de prévenir la formation de cuprène, qui est le plus avantageusement, de l'oxyde de bismuth, sur un véhicule siliceux, en particulier du kaolin, du gel de silice, de la terre à foulon ou autre véhicule analogue à des températures élevées et pendant un temps tel qu'il se forme, dans la couche superficielle, des silicates de cuivre et de bismuth. Il s'agit donc d'une réaction « topochimique », qui peut être avantageusement réalisée en chauffant un véhicule siliceux imprégné d'oxyde de cuivre et d'oxyde de bismuth à une température comprise entre 400 et 800 °C pendant quinze à cent heures. Le catalyseur ainsi préparé est caractérisé par le fait que, traité par de l'acétylène à la température ambiante, il ne forme pas d'acétylure de cuivre rouge. Quand on utilise ce catalyseur dans la réaction des aldéhydes ou cétones avec des composés acétyléniques conformément aux procédés décrits dans les brevets des États-Unis ci-dessus rappelés, la formation de cuprène est supprimée pendant un long temps et l'activité du catalyseur est ainsi considérablement augmentée.

La demanderesse a également découvert que le support siliceux le meilleur pour la mise en œuvre de l'invention est une matière analogue du genre mullite, préparée en mettant en forme un mélange de kaolin et d'un liant organique polymère synthétique soluble dans l'eau, en grillant la masse ainsi obtenue à des températures de 800 à 850 °C environ, en présence d'air, pour transformer le kaolin en montmorillonite et éliminer ledit liant par combustion, puis en soumettant la masse à une tem-

pérature de 1 000 à 1 200 °C. de préférence 1 030 à 1 100 °C, de manière à produire la structure désirée du genre mullite. Le véhicule ainsi obtenu peut alors être imprégné de composés de cuivre et de bismuth, puis traité conformément au procédé ci-dessus décrit.

Les catalyseurs obtenus au moyen du véhicule ainsi constitué, appliqués de la façon susindiquée à la formation des alcynols et des alcyne-diols, durent beaucoup plus longtemps et ont une stabilité mécanique plus grande que les catalyseurs précédemment préconisés, en dehors de ce qu'ils donnent de bons rendements en produits désirés et une production minimum de cuprène.

Comme liants organiques polymères synthétiques solubles dans l'eau, applicables à la production du véhicule à base de kaolin, on peut mentionner l'acide polyacrylique, l'acide alginique (acide polymannuronique), l'acide pectique (acide polygalacturonique) et en particulier l'éther méthyl-polyvinyle, et la méthyl-cellulose, leurs sels solubles dans l'eau et les mélanges de ces divers composés. Ces liants se sont montrés supérieurs aux liants communément utilisés dans la préparation des catalyseurs, tels que le glucose, le sucre de canne, le sirop, les mélasses, la gélatine, l'amidon, les empois et colles de pâte, et autres liants analogues, car ils s'éliminent plus facilement par combustion en donnant un véhicule plus poreux. La quantité de liant à mélanger avec le kaolin doit être suffisante pour donner une composition qui, au besoin après un séchage convenable, peut être mise sous une forme quelconque désirée, par exemple par compression, extrusion, moulage ou autrement. La consistance de la composition au moment de sa mise en forme doit de préférence être analogue à celle d'un mastic.

Au cours de la calcination à des températures d'environ 800 à 850 °C, le liant organique synthétique est incinéré et brûlé en laissant de fins pores dans la matière céramique, qui présente ainsi une grande surface active. A ce stade du procédé, le corps mis en forme est constitué principalement de montmorillonite. Le chauffage, le grillage ou la combustion qui suivent, à des températures de 1 000 à 1 200 °C, en même temps qu'ils réduisent la porosité, donc la surface active du véhicule, donnent un produit qui présente une grande résistance à l'écrasement, à l'attrition, et à d'autres actions destructrices du même genre.

Le véhicule ainsi obtenu, analogue à la mullite, est alors utilisé à titre de véhicule siliceux pour la mise en œuvre du procédé de fabrication des catalyseurs ci-dessus décrits, qui comporte d'une manière générale l'imprégnation du véhicule au moyen de composés du cuivre et du bismuth et un chauffage à 400-800 °C pendant un temps suffisant pour obtenir la réaction topochimique désirée abou-

tissant à la formation de silicates de cuivre et de bismuth dans la couche superficielle.

Les exemples particuliers donnés ci-après précisent les détails de mise en œuvre pratique de l'invention. Les parties sont des parties en poids.

*Exemple 1.* — On imprègne 30 parties de kaolin au moyen d'une solution préparée à l'aide de :

16,1 parties de nitrate de cuivre  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$ ;

5,4 parties de nitrate de bismuth  $(\text{NO}_3)_2\text{Bi}$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ ;

10 parties d'acide nitrique à 68-70 %;

25 parties d'eau.

On file la pâte obtenue à travers une filière de manière à former des barres cylindriques d'environ 0,3 cm de diamètre et de 0,3 cm de long, que l'on sèche pendant deux heures à 30 °C, une heure à 120-150 °C et une heure à 180 °C, puis qu'on chauffe pendant trente-quatre heures entre 400 et 800 °C. Au cours de cette longue période de temps, il se produit une réaction topochimique dans les couches superficielles. Il est caractéristique que, dans la préparation de ce catalyseur, il ne se forme pratiquement pas d'acétylure rouge de cuivre.

On tamise le catalyseur granulaire ainsi obtenu de manière à obtenir des particules de dimensions approximativement équivalentes et on les dispose à l'état peu tassé dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable d'un diamètre d'environ 125 mm et d'une longueur d'environ 3 m. La dimension particulière préférée pour l'application de ce catalyseur d'alcynols par réaction de l'acétylène avec une aldéhyde ou une cétone dépend dans une certaine mesure de la section transversale du réacteur.

Les dimensions préférées du catalyseur pour des réacteurs de dimensions différentes sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tube		Tamis utilisé pour le tamisage des particules de catalyseur
Diamètre	Longueur	
(mm)	(m)	(mailles au cm)
25	1,5	2,5 à 4
125	3	2,5 à 3,2
250	5,4	1,6 à 3,2
1.000	24,6	1,2 à 2,5

L'expérience considérée étant effectuée dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable d'un diamètre de 125 mm et d'une longueur de 3 m, on utilise des particules de catalyseur passant au tamis à 2,5 mailles au centimètre et restant sur le tamis à 3,2 mailles au centimètre.

On balaye la colonne garnie au moyen d'azote et on chauffe à 90 °C. On laisse filtrer lentement à

travers le catalyseur chaud, pendant une heure, une solution aqueuse de formaldéhyde à 6 % que l'on introduit par un orifice d'entrée disposé en haut du réacteur. On refroidit le lit de catalyseur à 70 °C et on fait passer un courant d'azote dans la colonne de réaction. On insuffle alors lentement de l'acétylène dans le courant d'azote, en augmentant lentement la proportion d'acétylène jusqu'à obtention, au bout de deux heures, d'un mélange de 70 % d'acétylène et de 30 % d'azote. On élève lentement la température à 120 °C en l'espace de trois heures, en faisant passer d'une manière continue ledit mélange gazeux à 70 % d'acétylène et 30 % d'azote. A 90 °C, on introduit une solution aqueuse de formaldéhyde à 18,5 % en contre-courant du mélange gazeux. Pendant la réaction, on maintient la température entre 90 et 105 °C, ce qui constitue la gamme préférée, la réaction pouvant d'ailleurs être effectuée à température plus élevée, par exemple jusqu'à 125 °C.

On refroidit le gaz sortant jusqu'à la température ambiante, ce gaz étant en partie évacué et en partie recyclé, et on recueille l'alcyne condensé. On élimine l'eau du produit condensé, par distillation, jusqu'à ce que la teneur en alcyne-diols dans le ballon atteigne 35 % environ. Le produit peut être encore purifié, par exemple par distillation azeotropique, par exemple comme il est décrit dans le brevet des Etats-Unis n° 2.527.358 demandé le 29 décembre 1948.

En procédant comme il vient d'être exposé, on a obtenu une conversion de 100 % de la formaldéhyde en alcynols au cours des cent-vingt premières heures. Après six cents heures, la moyenne de la conversion a été de 80 % environ par rapport à la formaldéhyde introduite. Dans une opération comparative effectuée dans la même installation et dans les mêmes conditions opératoires, avec un catalyseur préparé de la même manière et de même teneur en cuivre et en bismuth, mais chauffé seulement à 400-500 °C pendant cinq heures, de sorte qu'il ne s'était pas manifesté de formation de silicate de cuivre et de bismuth à la surface du catalyseur, le passage de l'acétylène à la température ambiante a donné lieu à la formation d'acétylure rouge de cuivre et on n'a obtenu qu'une conversion de 70 % de la formaldéhyde au bout de quatre-vingt-deux heures et de 30 à 40 % dans les quatre-cents heures suivantes. En poursuivant l'opération, le catalyseur s'est trouvé épuisé par formation de cuprène, qui est caractérisée par une forte augmentation de poids du catalyseur, allant jusqu'à 500 % du poids originel.

*Exemple 2.* — On mélange 1 000 parties de kaolin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2  $\text{SiO}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ ) avec 500 parties d'une solution aqueuse à 30 % d'un éther méthyl-polyvinyle, ayant une viscosité spécifique de 0,54 en solution benzénique à 1 %, à 25 °C, jusqu'à

consistance de mastic. On comprime alors ce mélange dans une presse à filer ayant une filière comportant des trous d'environ 4 mm de diamètre, puis on le découpe en morceaux de 5 à 6 mm de longueur.

On sèche alors les corps ainsi conformés à 80-90 °C dans une étuve pour en chasser l'eau, puis on les grille pendant cinq heures à 800-850 °C, ce qui transforme le kaolin en méta-kaolin  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2  $\text{SiO}_2$ , puis en montmorillonite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4  $\text{SiO}_2$ , en présence d'air, l'éther méthyl-polyvinyle étant ainsi totalement éliminé par combustion. On grille ensuite cette montmorillonite pendant une heure à 1 080 °C dans un four électrique et on obtient un état de « semi-mullite ». (D'après le spectre obtenu aux rayons X, cette matière est de la mullite 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2  $\text{SiO}_2$  pour ce qui concerne sa structure, mais sa résistance mécanique est intermédiaire entre celle de la montmorillonite et celle de la mullite.)

Après lent refroidissement à la température ambiante, on imprègne 1 000 parties de ces corps céramiques à l'aide d'une solution de 387 parties de nitrite de cuivre trihydraté et de 180 parties de nitrate de bismuth penta-hydraté dissous dans un mélange de 334 parties d'acide nitrique à 70 % et 250 parties d'eau.

On sèche alors lentement ce produit par vaporisation de l'eau et de l'acide pendant quarante-deux heures à 80 °C, puis on le calcine et on le grille pendant trente-six heures à 500 °C.

On obtient finalement 1 215 parties de catalyseur qui, après réduction au reflux avec une solution de formaldéhyde à 12 % neutralisée pendant trente minutes, est appliqué à la synthèse des alcynols comme il est décrit dans l'exemple 1, après activation par l'acétylène.

Les exemples ci-dessus sont bien entendu purement illustratifs et sont susceptibles de variantes sans qu'on s'écarte pour autant du cadre et de l'esprit de l'invention. Ainsi, bien que le catalyseur au cuivre et au bismuth utilisé dans les exemples ci-dessus constitue le catalyseur préféré, il doit être bien entendu que le procédé est applicable avec le catalyseur au cuivre du brevet des Etats-Unis n° 2.232.867 sur support siliceux, à condition qu'il soit traité par la chaleur entre 400 et 800 °C, pendant un temps suffisant pour qu'il se forme superficiellement du silicate de cuivre, de manière que le catalyseur ainsi traité ne donne pas lieu à la formation d'acétylure de cuivre quand on le traite par l'acétylène à la température ambiante, le catalyseur ainsi obtenu étant nettement supérieur à un catalyseur au cuivre par ailleurs identique n'ayant pas été traité de cette manière. Comme il est indiqué dans le brevet des Etats-Unis n° 2.300.969, on peut combiner sur le support, avec le cuivre, au lieu du bismuth ou concurremment à ce dernier,

d'autres substances évitant la formation de cuprène, et traiter ensuite le catalyseur formé par la chaleur de manière à provoquer la formation de silicate de cuivre en couche superficielle et éviter ainsi la formation d'acétylure rouge de cuivre par traitement au moyen d'acétylène à la température ambiante, le catalyseur ainsi obtenu étant nettement supérieur, dans la catalyse de la présente réaction, au même catalyseur n'ayant pas subi ce traitement thermique. La demanderesse a découvert qu'en opérant avec le catalyseur préféré cuivre-bismuth décrit ci-dessus, les pourcentages relatifs de cuivre et de bismuth utilisés dans le catalyseur ne sont pas très critiques. Des quantités de bismuth allant de 25 à 100 % de la quantité de cuivre présente dans le catalyseur ont été utilisées et ont donné satisfaction. Au fur et à mesure que la quantité de bismuth augmente, on observe un ralentissement de la formation de cuprène en cours d'usage, mais ce ralentissement est également accompagné d'une légère diminution du taux de conversion et il est par conséquent préférable d'utiliser un catalyseur ayant une teneur en bismuth aussi faible que possible.

Il apparaît également que la principale caractéristique nouvelle de la présente invention est l'utilisation du catalyseur dans la réaction des composés acétyléniques avec les aldéhydes ou cétones. Le catalyseur nouveau conforme à l'invention est généralement intéressant dans la préparation des alcynols par réaction des composés acétyléniques avec les aldéhydes et cétones décrits dans les brevets des Etats-Unis n° 2.232.867 et n° 2.300.969. Il est bien entendu que les réactifs particuliers utilisés (composés acétyléniques et carbonyliques) et les températures, proportions des réactifs, et autres facteurs analogues, sont susceptibles de variantes sans qu'on s'écarte pour autant du cadre et de l'esprit de l'invention.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de fabrication de catalyseurs destinés à la production d'alcynols par réaction d'un

composé carbonyle avec un hydrocarbure acétylénique, ledit procédé consistant fondamentalement à déposer de l'oxyde de cuivre sur un véhicule siliceux et à chauffer le véhicule siliceux ainsi imprégné à une température comprise entre 400 et 800 °C pendant une période telle qu'il se forme une couche superficielle de silicate de cuivre et que le catalyseur ainsi traité, chauffé avec de l'acétylène à la température ambiante, ne forme pas d'acétylure rouge de cuivre.

2° Dans un tel procédé, les caractéristiques complémentaires ci-après, considérées séparément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a. Le support du catalyseur est imprégné de cuivre et de bismuth et la température du chauffage du support imprégné est comprise entre 400 et 700 ou 800 °C de manière à former simultanément des silicates de cuivre et de bismuth;

b. Le support siliceux du catalyseur est obtenu en faisant un mélange de kaolin et d'un liant organique polymère synthétique soluble dans l'eau, en mettant le mélange sous une forme déterminée, en chauffant le solide obtenu entre 800 et 850 °C de manière à éliminer le liant par combustion et à convertir le kaolin en montmorillonite, puis en chauffant entre 1 000 et 1 200 °C environ de manière à obtenir un support siliceux du type de la mullite.

3° A titre de produits industriels nouveaux, les catalyseurs obtenus par le procédé défini aux paragraphes 1° et 2° ci-dessus.

4° Un procédé de fabrication d'alcynols par réaction d'une aldéhyde ou d'une cétone en phase liquide avec des hydrocarbures acétyléniques de formule générale  $R-C\equiv CH$  dans laquelle R est de l'hydrogène ou un radical hydrocarbure, la réaction étant effectuée en présence d'un catalyseur tel que défini au paragraphe 3° ci-dessus.

Société dite :

GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION.

Par procuration :

HARLÉ et LÉCHOPIEZ.